

010773291 **Image available**

WPI Acc No: 1996-270244/199628

XRAM Acc No: C96-085957

XRPX Acc No: N96-227100

Organic thin film transistor, useful in active liq. crystal displays and memories - having an organic active layer contg. alpha-hexathienylene, giving improved on off ratio of the source drain current

Patent Assignee: AT & T CORP (AMTT); AMERICAN TELEPHONE & TELEGRAPH CO (AMTT); LUCENT TECHNOLOGIES INC (LUCE)

Inventor: DODABALAPUR A; KATZ H E; TORSI L

Number of Countries: 011 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 716458	A2	19960612	EP 95308517	A	19951128	199628 B
CA 2160394	A	19960610	CA 2160394	A	19951012	199640
TW 279260	A	19960621	TW 95101308	A	19950214	199640
JP 8228035	A	19960903	JP 95345454	A	19951211	199645
SG 33623	A1	19961018	SG 952064	A	19951207	199649
US 5574291	A	19961112	US 94353032	A	19941209	199651
EP 716458	A3	19971126	EP 95308517	A	19951128	199816
MX 9505068	A1	19970101	MX 955068	A	19951205	199816
CA 2160394	C	19990413	CA 2160394	A	19951012	199933
MX 192084	B	19990520	MX 955068	A	19951205	200056
KR 351009	B	20030129	KR 9549121	A	19951209	200340

Priority Applications (No Type Date): US 94353032 A 19941209

Cited Patents: No-SR.Pub; 2.Jnl.Ref

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 716458 A2 E 11 H01L-051/20

Designated States (Regional): DE FR GB NL

CA 2160394 A H01L-029/72

TW 279260 A H01L-027/092

JP 8228035 A 8 H01L-051/00

SG 33623 A1 H01L-029/76

US 5574291 A 8 H01L-035/24

EP 716458 A3 H01L-051/20

MX 9505068 A1 H01L-029/76

CA 2160394 C H01L-051/20

MX 192084 B H01L-035/024

KR 351009 B H01L-029/78 Previous Publ. patent KR 96026961

Abstract (Basic): EP 716458 A

Thin film transistors (I) comprises: (a) a layer (16) of organic material (II); (b) first and second contact means (12) and (13) spaced apart and in contact with (16); and (c) third contact means (14) spaced from (12) and (13) and adapted for controlling (by means of an applied

voltage) a current between (12) and (13) through (16). (11) is alpha -nT (alpha -(n)thienylene, n = 4-9) opt. substd. at the 4- or 5-positions on the terminal rings and has an electrical conductivity of at most 5×10^{-8} S/cm (20 deg. C.).

Also claimed is a method of making (I) contg. an alpha -mT active layer (m = 4, 6 or 8, comprising: (a) providing alpha -mT in an organic solvent; and (b) depositing a layer of alpha -mT on a substrate. The alpha -mT is obtd. by: (c) providing an alpha -(m/2) thienyl deprotonated in the 5-position (III); (d) contacting (III) with a non-halogenating oxidising agent to form an alpha -mT contg. mixt.; (e) isolating alpha -mT from the mixt.

USE - (I) are useful in active matrix liq. crystal displays and for memories.

ADVANTAGE - (I) have improved on/off ratio of the source/drain current ($> 10^5$, claimed), very low off-current and good dynamic response. alpha -hexathienylene (alpha -6T) as prepd. above has a m.pt. of 313 deg. C. (claimed) (cf. alpha -6T m.pt. 280-307 deg. C. obtd. by prior methods using, e.g. cupric chloride). Prior art alpha -6T may also contain amts. of chlorine which is believed to affect adversely the characteristics of (I). Evaporated films of alpha -6T exist in more stable, more dense and better ordered crystalline forms than prior alpha -6T. Improved carrier mobility is obtd., e.g. 10^{-2} cm²/V-s (cf. prior art., 2×10^{-3} cm²/V-s).

Dwg. 2/9

Title Terms: ORGANIC; THIN; FILM; TRANSISTOR; USEFUL; ACTIVE; LIQUID;
CRYSTAL; DISPLAY; MEMORY; ORGANIC; ACTIVE; LAYER; CONTAIN; ALPHA; HEXA;
THIENYLENE; IMPROVE; RATIO; SOURCE; DRAIN; CURRENT

Derwent Class: E12; L03; U11; U12; U14

International Patent Class (Main): H01L-027/092; H01L-029/72; H01L-029/76;
H01L-029/78; H01L-035/024; H01L-035/24; H01L-051/00; H01L-051/20

International Patent Class (Additional): H01L-027/01; H01L-029/786;
H01L-051/30; H01L-051/40

File Segment: CPI; EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-228035

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int. Cl.⁶
H01L 51/00
29/786

識別記号

F I
H01L 29/28
29/78 618 B

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全8頁)

(21) 出願番号 特願平7-345454
(22) 出願日 平成7年(1995)12月11日
(31) 優先権主張番号 353032
(32) 優先日 1994年12月9日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390035493
エイ・ティ・アンド・ティ・コーポレーション
AT&T CORP.
アメリカ合衆国 10013-2412 ニューヨーク
ニューヨーク アヴェニュー オブ
ジ アメリカズ 32
(72) 発明者 アナンス ドダバラブア
アメリカ合衆国, 07946 ニュージャージー,
ミリントン, ヒルトップ ロード 62
(74) 代理人 弁理士 三俣 弘文

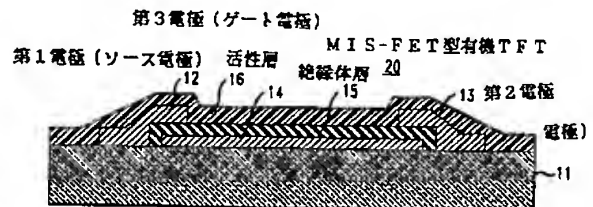
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜トランジスタ装置とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ソース／ドレイン電流の改善されたオン／オフ比特性を有する有機薄膜トランジスタを提供する。

【解決手段】 本発明の有機薄膜トランジスタは、改善した特性（例えば20°Cでオン／オフ比10⁵以上）を有し、そのトランジスタは、低い導電率（20°Cで5×10⁻⁸ S/cm以下で、好ましくは10⁻⁸又は10⁻⁹ S/cm以下）の有機活性層16からなり、このような物質を作る方法が開示される。急激な熱アニールは有益な結果を有する。望ましい物質はα-ヘキサチエニレンである（α-6T）。改善されたトランジスタは、例えば活性液晶表示器及びメモリに用いることができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 有機物質層(16)と、

(B) 前記有機物質層に接し、離間した形成された第1及び第2接点(12、13)と、

(C) 前記第1及び第2接点の手段に離間して形成された第3接点(14)とからなりこの第3接点に印加された電圧並びに前記有機物質層を通して、第1及び第2接点の間の電流を制御し、

(D) 前記有機物質が、末端の環上の4又は5の位置の炭素上の置換基の有無に関わらない、 n が4から9までの整数である、 α - n T又はこれらの誘導体からなる群から選択され、(E) 20°C において高々 $5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ の導電率を有することを特徴とする薄膜トランジスタ(20)からなる装置。【請求項2】 前記有機物質が共に前記置換基の有無にかかわらず α -6T及び α -8T又はこれらの誘導体から選択されることを特徴とする請求項1記載の装置。

【請求項3】 前記有機物質が0.1重量%よりも少ないハロゲンを含むことを特徴とする請求項2記載の装置。

【請求項4】 前記有機物質が α -6T又はこの誘導体であって、約 313°C の融点を有することを特徴とする請求項3記載の装置。【請求項5】 前記有機物質層が $2 \mu\text{m}$ 以上の平均結晶を有する多結晶層であることを特徴とする請求項4記載の薄膜トランジスタからなる装置。【請求項6】 前記薄膜トランジスタはソース/ドレイン電流のオン/オフ比が 10^5 より大きいようにすることを特徴とする請求項1記載の薄膜トランジスタからなる装置。【請求項7】 前記有機物質が既蒸着の条件で高々 $5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ の導電率を有することを特徴とする請求項1記載の薄膜トランジスタからなる装置。【請求項8】 末端の環上の4又は5の位置の炭素上の置換基の有無に関わらない、 $m=4, 6$ 又は8である、 α - m T又はこれらの誘導体の活性層からなる薄膜トランジスタの製造方法であって、この方法が、(A) 前記 α - m Tを準備する段階であって、この α - m Tが、有機溶媒で5-位置で脱プロトン化した α -($m/2$)チエニルを準備する段階からなる方法により作られることと、及び(B) 基板上に前記 α - m T層を蒸着する段階とからなり、前記 α - m Tを作る方法が、(C) 有機溶媒で前記脱プロトン化 α -($m/2$)チエニルを非ハロゲン化酸化試薬と接触させて、 α - m T含有混合物が形成する段階と、及び(D) 前記 α - m Tを前記混合物から分離する段階とからさらになることを特徴とする薄膜トランジスタ製造方法。【請求項9】 前記脱プロトン化 α -($m/2$)チエニル

2

が5-lithio- α -テルチエニルで、 α - m Tが α -6Tであることを特徴とする請求項8の製造方法。【請求項10】 前記段階(D)が、 α - m Tを溶媒で洗浄する段階からなり、(i)不活性条件での α - m Tを再結晶する段階と、及び(ii)真空で α - m Tを昇華する段階との少なくとも一方を有することを特徴とする請求項8の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機活性層からなる薄膜トランジスタ(TFT)、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 薄膜トランジスタ(TFT:thin film transistor)はよく知られていて、商業的に大変な発展を見せている。例えば、アモルファスシリコン・ベースのTFTは、活性マトリクス液晶表示器の大部分で使われている。

【0003】 有機活性層を有するTFTはまたよく知られ以下の論文を見るとよい。即ち、エフ・ガーニエル(F. Garnier)他著、Science, Vol.265、1684~1686ページ、エイチ・コエズカ(H. Koezuka)他著、Applied Physics Letters, Vol.62(15)、1794~1796ページ、エイチ・フチガミ(H. Fuchigami)他著、Applied Physics Letters Vol.63(10)、1372~1374ページ、ジー・ホロビッツ(G. Horowitz)他著、J. Applied Physics, Vol.70(1)、469~475ページ、及びG. ホロビッツ(Horowitz)他著、Synthetic Metals, Vol.41-43、1127~1130ページの各論文を見るとよい。これらのデバイスは電界効果トランジスタ(FET)である。このようなデバイスは従来技術のTFTよりも以下のようなかなりの利点を有する。即ち、潜在的により単純な(よって安い)製造工程、低温度処理の可能及び非ガラス(例えばプラスチック)基板との互換性の利点である。p型及びn型の双方の有機物質を利用するバイポーラートランジスタはまたよく知られている。例えば、米国特許の第5,315,129号を見るとよい。エス・ミヤウチ(S. Miyauchi)他著の論文、Synthetic Metals, 41-43(1991)、1155~1158ページ、はn型シリコン上のp型ポリチオフェン(polythiophene)層からなる接合FETを開示する。

【0004】 しかしながら、多くの研究と努力にもかかわらず、「有機」TFTはまだ商業化には達していない。これは少なくとも従来技術の有機TFTの貧弱なデバイス特性のためである。

【0005】 スイッチングトランジスタの重要なデバイス特性として、ソース/ドレイン電流のオン/オフ比がある。従来有機TFTは比較的低いオン/オフ比を有し、例えば、エイチ・フチガミ(H. Fuchigami)他(前掲)は最近、キャリア移動度がアモルファスシリコンに

相当するがオン／オフ比が約20だけであるデバイスを報告した。この論文は不純物によるキャリア散乱を減らすための半導体材料の純度向上(PTV)もまた開示する。この物質は、 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ の範囲の導電率を有した。

【0006】エイチ・コエズカ(H. Koezuka)他(前掲)は、ドーパされたポリピロール(高導電性高分子)コートのソース及びドレイン接点のデバイスで約 10^5 のチャネル電流のオン／オフ比(変調比)の達成を報告した。これらの著者によれば、これらは有機FETで達成されたオン／オフ比での最高値である。報告されたオン／オフ比は、まだ従来のFETで可能なオン／オフ比よりかなり小さいにもかかわらず、多くの有機TFETの潜在的な応用のために需要が高い。さらに、有機TFETは非常に低いキャリア移動度を有し($2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)、高速動作には適していない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】有機TFETの大きな潜在性を考えると、ソース／ドレイン電流の改善されたオン／オフ比を含む改善した特性を有するデバイスが望まれ、この明細書はこのようなデバイス及びその製造方法を開示する。

【0008】定義と用語解説

「有機半導体」は他の元素と組合せて一定量の炭素又は炭素の同素体(ダイヤモンドを除く)からなる物質であり、室温(20°C)で少なくとも $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の電荷キャリア移動度を示す。TFETに用いる有機半導体は、 20°C で約 1 S/cm 以下の導電率を有する。

【0009】「p型」(「n型」)有機半導体はここでは有機半導体であり、ここでのフェルミ・エネルギーは、物質に存在する分子又は集団の最低非占有軌道のエネルギーよりも最高占有軌道のエネルギーに近い(遠い)。この用語はまた、負キャリアよりも多く(少なく)効率的に正電荷キャリアを輸送する有機半導体を意味する。正(負)キャリアは、「正孔」(「電子」)と一般に呼ぶ。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、例えば、オン／オフ比を改善した有機TFETからなる装置に実装され、製造方法も開示する。

【0011】有機TFETは、有機物質層、前記層と接する間隔をあけられる第1及び第2接点(例えば、金電極)、並びに第1及び第2接点の双方とから間隔をあけられて、自身に印加される電圧及び第1と第2接点間の電流により制御に用いられる第3接点手段からなる。層の有機物質は、 α -クアテルチエニレン(α -quaterthienylene)(α -4T)、 α -ヘキサチエニレン(α -hexathienylene)(α -6T)、 α -オクタチエニレン(α -octathienylene)(α -8T)、 α -ペンタチエニレン(α -pentathienylene)(α -5T)、 α -ヘプタチエニレン

(α -heptathienylene)(α -7T)、及び α -ノナチエニレン(α -nonathienylene)(α -9T)からなる群より選択され、上記各物質は、末端環の4番又は5番の炭素上の置換基有することができ(これらの化合物は共同で、4から9の整数nを用いて、「 α -nT」として呼ぶ)、前記有機物質層は、既蒸着で又は急速熱アニール(焼きなまし)の後でのいずれでも、 20°C で高々 $5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ (好ましくは $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以下)の導電率を有す。有機物質層はここでは、 α -6T又は α -8Tが好ましく、 α -6Tがもっとも好まれる。

【0012】我々は以下のような驚くべき発見をした。例えば、 α -6Tを、非常に低い導電率の活性層からなるTFETをもたらし方法で作製し、蒸着し、この低い導電率の活性層からなるTFETは、かなり改善されたソース／ドレイン電流オン／オフ比を含む、大いに改善した特性を有した。この活性層物質からなるTFETは、本発明の発明者らが共同で出願した名称が「有機薄膜トランジスタからなる装置(Article Comprising an Organic Thin Film Transistor)」である特許出願で記述される、

(2層)TFETの値に相当するオン／オフ比を有する。従って本発明は、必要条件ではないが、単一の有機層を有し、これは「活性」層である(前記活性層上の保護層等は含まれる)。

【0013】さらに本発明は、 α -mT($m=4, 6$ 又は 8)活性層からなるTFETの製造方法を含む。この方法は基板上に α -mTを供給して、 α -mT層を蒸着する。 α -mTは、有機溶媒で5の位置で脱プロトン化した α -($m/2$)チエニルを供給する過程により作り出す。重要なことに、前記の α -mTを作る過程は、 α -mT含有混合物を形成し前記 α -mTを混合物から孤立するように、非ハロゲン化酸化剤と有機溶媒中の前記 α -($m/2$)チエニルを接する段階からさらになる。後で詳細に記述するように、「分離」段階は複数のサブステップからなる。

【0014】以下の議論を主に α -6Tに関してするが、上記に定めた群 α -nTの各要素を特定の導電率需要に合わせるため、合成処理してもよい。 α -6Tのような化合物を製造する従来の方法が、Chemical Abstracts, Vol.114, p.22, item 186387g (1991)にて開示されている。

【0015】下に詳細で論じるように、本発明の α -6Tは従来の α -6Tと比べて、キャリア濃度に関してだけでなく、物質を特徴づける融点、X線回折パターン、元素解析のような特性において異なる。これらの相違は本発明の活性層物質が、類似する従来の物質と質的に異なる新物質であることを裏付ける。しかしながら我々は、本発明の物質を類似する従来の物質に一般に使われる化学名により呼ぶ。

【0016】例として、本発明の α -6T活性層のTFETは、既蒸着状態で 20°C で 10^6 より大きいオン／オ

フ比を示す。これは従来の有機TFTにより示されたオン/オフ比よりもかなり高い(例えば 10^3 の倍数で)。本発明のTFTの例の活性層は、 20°C で少しだけp型であった。

【0017】

【発明の実施の形態】図1は、金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ(MIS-FET)型の従来の有機TFT10を概略的に示す。ここで符号11~16はそれぞれ、基板、第1電極(例えばソース電極)、第2電極(例えばドレイン電極)、第3電極(ゲート電極)、絶縁体層及び活性層を表す。

【0018】図2が本発明のMIS-FET型デバイスを概略的に示す。トランジスタ20はまた、基板11(例えばコップ、シリコン又はプラスチックの素地)、第1及び第2接点12、13、第3接点14、ゲート誘電体15及び活性層16からなる。トランジスタ20が従来のトランジスタ10と比べて幾何学的に同じことがわかる。しかしながら、このトランジスタ20は、従来の物質とかなり異なる活性層物質からなり、従来の有機TFTと比べて改善された性能をもたらす(例えばかなり高いソース/ドレイン電流のオン/オフ比)。

【0019】図3は、本発明の金属-半導体(MES)-FET型の有機TFTの例を描く。符号31~35はそれぞれ、基板、活性層、第1、第2及び第3接点を表す。

【0020】本発明のMIS-FET型TFTは、 $12\mu\text{m}$ のチャネル長、 $250\mu\text{m}$ のゲート長で、熱的に酸化させられた導電性Si基板上に製造した。酸化物は、ゲート誘電体として機能させ、 300nm の厚さであった。ゲート領域はSiに金のオーム接触により接した。金のソース及びドレイン接点は酸化ケイ素上にリソグラフィで定められた。有機活性層を次に、室温及び 10^{-5} torr の圧力でアセンブリ全体への蒸発により形成した。活性層は 50nm の厚さで、熱処理はしなかった。測定は元の場所(in situ)で、真空中でされた。

【0021】図4は、活性層物質(α -6T)を以下に記述するように準備した上述のTFTから得られたドレイン電圧に対するドレイン電流の曲線を示す。

【0022】オフ電流(off-current)(ゲート電圧0又は正、ドレイン電圧 -100V)は約 10^{-11}A であり、オン/オフ比は 10^5 より大きかった。 20°C での既蒸着の α -6Tが 10^{-8}S/cm 、(約 10^{-8}S/cm)より下の導電率を有し、かろうじてp型あった(即ち真性半導体であった)、ゲート電圧0~ 60V の曲線でのかなりの重複が認識できる。

【0023】図5が、 α -6Tが偶然獲得した不純物ドーピングのために幾分より高い導電率(約 $1.4\times 10^{-8}\text{S/cm}$)であること以外は上述のTFTと類似する結果を示す。キャリア移動度は $1-2\times 10^{-1}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、オン/オフ比は $20\sim 80\text{V}$ のゲート

電圧に対して 10^5 より大きかった。

【0024】上記の比較的な結果から見られるように、物質調合は本発明のTFTにおいて大変重要である。我々は次に非常に低い導電率の物質を生じさせ、 20°C で例として $5\times 10^{-8}\text{S/cm}$ 以下である α -6Tを製造する方法を記述する。TFTでのこの物質の使用は非常に低いオフ電流をもたらし、即ち、とりわけ高いオン/オフ比及びTFTの良い動的応答の機能をもたらす。近似化合物の α -8T及び α -4Tは同様の方法で作られる。

【0025】物質調合

試薬級の α -テルチエニル(α -terthienyl)をこの3倍の重量のトルエンで溶かし、クロマトグラフィーカラムでこの液の10倍の重量のヘキサンで満たされたシリカゲルに作用させた。 α -テルチエニルをヘキサンで満たされたカラムから溶離し、溶離液は真空中で濃縮した。精製した α -テルチエニル(4.5g)を、ナトリウムベンゾフェノンケチル(sodium benzophenone ketyl)から蒸留したばかりの 400ml のテトラヒドロフラン(THF:tetrahydrofuran)とともに磁石攪拌棒を備えた丸底フラスコに入れた。フラスコはゴム栓で栓をした。溶液を窒素を用いて浄化し、窒素下で -70°C 以下まで冷やした(磁石攪拌を行いながら)。ヘキサン中に 2.5M のn-ブチリチウム(n-butyllithium)の 7.3ml を含む注射器を10分かけて針経路で栓を通してフラスコの中に全量注入し、その後の20分で -70°C 以下で攪拌した。5番の位置で脱プロトン化された α -テルチエニル、即ち5-lithio- α -テルチエニル(5-lithio- α -terthienyl)の相当な量の形成をもたらした。沈殿物が形成した。得られた懸濁液を、例えば試薬級鉄アセチルアセトネート(アセチルアセトン化鉄:ferric acetylacetonate)の 6.4g である脱ハロゲン処理をした酸化剤試薬、及び窒素下で -70°C 以下に冷やした 150ml のTHFを含む第2の攪拌されたフラスコに管経路で加えた。この低温は加えた後の1時間持続させた。次に混合物を室温まで $5\sim 20$ 時間以上かけて暖めた。手順の残りは α -6Tの分離に向けられた。

【0026】懸濁した固体を真空ろ過により集め、 100ml のエチルエーテル、 $1\%\text{HCl}$ 水溶液 300ml 、(蒸留)水 300ml 、エタノール 100ml 及びエーテルの 100ml の順で洗浄し、粗い固体 3.5g を得た。固体を、 $1\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液、水、再び水、エタノール、メチルエチルケトン、及びトルエンの各 100ml でさらに洗い、ここですべては沸点の下まで熱せられ、激しく震動させて激しい沸騰を防いだ。溶解しない固体を沸点が 120°C 以上の不活性溶媒、例えば沸騰メジチレン(mesitylene) 800ml を窒素下で1時間、で抽出した。抽出物は、受けるフラスコで沸騰しているものと同じ溶媒(例えばメジチレン)の蒸気で熱したろうとを通して、沸点下でろ過した。ろ液を室温に冷

やし、結晶が得られた。浮遊物は吸引ろ過により結晶から分離し、溶解しない固体はさらに抽出した。総量1.5 gの結晶を得た。このように作った結晶の200~300 mgの部分を、直径5 cmで6~12 cmの高さで測定するガラス昇華器の底に置いた。物質は、 10^{-4} torrで約300°Cでの加熱により1 cm以上ガラス管に沿って昇華した。真空中で室温まで冷やした後、昇華物質をガラス束管からこすり取った。

【0027】 α -6 Tを製造する上述の方法は産出物質にかなり影響する特徴を有する。その1つとして、例えば鉄アセチルアセトネートである脱ハロゲン処理をした酸化剤の使用である。我々は従来の α -6 T (例えば塩化銅から作った α -6 T) がかなりの量の塩素(典型的には0.1~1重量%)を有するという驚くべき観測をした。我々の知識によれば、この望ましくない構成要素の存在は今まで知られていなく、本発明の α -6 Tからのハロゲンの不在(塩素又は他のハロゲンが0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満)は低い導電率や高移動度の達成に重要である。この製造方法による α -6 Tは従って元素分析で従来の α -6 Tと異なる。

【0028】また α -6 Tを製造する方法は、例えばメジチレンである120°Cより大きい沸点の不活性溶媒での固体の抽出の段階と、抽出物のするの結晶化による α -6 Tの分離の段階からさらになる。本方法は、(前もって洗われた)粗の固体産生物への多段階過程により洗浄する段階と、洗浄固体産生物の、典型的には1 cm以上である相当な距離を昇華する段階とからさらになる。

【0029】我々は上述の方法で作られた α -6 Tが、従来の α -6 Tの報告された融点とはかなり違う、280~307°Cの範囲の融点を有するという驚くべき発見をした。具体的には、窒素下で差分走査熱量測定を用いて、本発明の α -6 Tの融点が、図8で示すように、約313°Cであるのが分かった。

【0030】さらに、図6と図7にそれぞれ示すように、 α -6 TのX線回折パターンの本発明のものと出版された従来のものとの間のかなりの相違が生じるのを見いだした。前者は本発明の α -6 Tで、後者は従来の α -6 Tの文献の回折パターンである。ビー・セルベット(B. Seret)他著の論文、Advanced Materials, Vol. 5 (6), (1993)、461ページであるを見るとよい。

【0031】一般的に言って、本発明の物質はより多くより鋭いX線ピークを有する。具体的には、従来技術(上記のビー・セルベット(B. Seret)他著の論文を見るとよい)の約20°と約22.5°のピークは、それぞれ本発明の α -6 Tにおいては少なくとも2つのピークに分解されている。

【0032】上述の観測は本発明の α -6 Tが従来の α -6 Tよりも、安定し密集し整然とした結晶構造の蒸着フィルムを可能とすることを指示する。実際、電子顕微鏡により、本発明の α -6 Tの既蒸着の膜が(室温で基板

上に蒸着された)、異方性を有する100~200 nmの長さの大きな板状体からなることができ、これらは相互に結合していることを確証した。このことは類似方法で蒸着したお互い分離される従来の α -6 T膜とは対比される(ビー・セルベット(B. Seret)他著、Chemistry of Materials, Vol. 6, (1994)、1809ページを見るとよい)。これらの構造上の差はキャリア移動度の相違に反映する。本発明の α -6 T膜は約 10^{-1} cm²/V·sの移動度を有することができ、上述の従来の物質が 2×10^{-3} cm²/V·sだけの移動度を有することと対する。

【0033】上述の改善された特性はデバイス性能の改善、例えばソース/ドレイン電流の高いオン/オフ比の達成、に重要である。特に、高いハロゲン含量の活性層物質が比較的低いキャリア移動度を有する傾向があるので、0.1重量%より下(好ましくは0.05重量%より下)のハロゲン含有量は本発明の活性層物質の重要な点である。

【0034】上述の α -6 Tを製造する方法は例であり変更は可能である。例を挙げると、メジチレンの極性と類似する代替の不活性溶媒(例えばキシレン)が、n-ブチルリチウムの代わりに他の金属-アルキル試薬(例えば、sec-ブチルリチウム(sec-butyllithium))が、他の脱ハロゲン処理酸化剤(例えば鉄トリフルオロアセチルアセトネート(トリフルオロアセチルアセトン化鉄:ferric trifluoro-acetylacetonate)、マンガ(II)アセチルアセトネート(manganese (II) acetylacetonate))が使われる。さらに、本方法は α -6 Tの合成に限定されず、自明な変更(例えば出発物質並びに溶媒、昇華温度と圧力の量及び温度)をして、 α -4 Tと α -8 Tの調査、及び α -4 Tや α -8 Tの α -6 Tを端置換した誘導体のような近似化合物の調査に適用され、さらに、少なくとも本方法の純度向上の点は、自明な変更(例えば適切な極性と沸点の溶媒の使用、昇華の温度と圧力)をして、 α -5 T、 α -7 T及び α -9 T並びにこれらの4又は5位置が置換した誘導体のような他の近似化合物に適用できる。

【0035】上述のように作られた α -6 Tの適当な量(例えば50 mg)が従来の蒸発器(エバポレータ)システムの中で従来のタングステンポートの中に置いた。蒸発チャンバの底圧力は約 10^{-7} torrであった。ポートは約300°Cに暖め、厚さ50 nmの α -6 Tフィルムが室温で適当な基板上に様に蒸着した。既蒸着物質は、典型的には100 nm程度の平均粒径である多結晶である。

【0036】既蒸着の α -n Tの適当な熱処理が層の形態を変え、デバイス特性をさらに改善できることを発見した。具体的には、例えば α -6 Tである既蒸着膜の急速熱アニール(RTA:rapid thermal annealing)により、平均粒径を意図するTF Tのチャンネル長(典型的に

は $4 \sim 12 \mu\text{m}$) 以上になるほどに物質の粒径を増やせることを発見した。この場合、活性層は単結晶層のように振る舞う。

【0037】融点(例えば $295 \sim 315^\circ\text{C}$)に近い温度で(わずかに上の温度でも良い)、短期間(典型的には10秒未満、例えば1秒)既蒸着の α -6 T 薄膜をアニールして、約 $2 \mu\text{m}$ より大きい平均粒径、例えば $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲、の増加をもたらした。望ましくはアニールは、例えば N_2 の不活性雰囲気です。いかなる適当な熱ソース(例えば受容器に焦点を合わせたハロゲンランプの傾斜、又は黒鉛ストリップヒータ)が使われる。他の α -n T の形態がまた、適当な R T A により改善できる。

【0038】さらに、我々は既蒸着の p 型 α -6 T 膜の R T A が、導電率の相当な減少をもたらし、結果的にオン/オフ比を増加することを発見した。例えば、既蒸着の α -6 T 層は約 10^{-8} S/cm の導電率を示した。 N_2 での R T A (296°C で1秒)の後、層は $0.7 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ の導電率を示した。他の α -n T の群の要素も類似の導電率減少を示すと思われる。

【0039】本発明の T F T は、望まれる低い導電率の α -n T が使われて、実質的に類似する従来の T F T と同じ方法で作られる。例の基板の例として、ガラス、M Y L A R (登録商標)若しくは K A P T O N G (登録商標)のような合成樹脂、又は(SiO_2 又は他の絶縁体でコートされた) Si がある。活性層物質を守る被覆材の使用が考えられる。

【0040】本発明のトランジスタは離散的なデバイスとして用いることができるが、典型的には本発明のトランジスタの多数からなる集積回路で使われ、従来の半導体デバイス、デバイスを相互に結び付ける導体、並びにデバイスにエネルギーを与え、回路へ入力信号を送り、及びまた出力信号をそこから受信する手段と組合わさることが考えられる。

【0041】本発明のトランジスタは機能上従来の半導体 T F T が現在使われるのと同じ方法で、液晶表示器で電流スイッチとして用いられる。これは、ジェイ・カニッキ編の本、「アモルファスと微結晶デバイス(Amorphous and Microcrystalline Devices)」(Artech House出版, Boston (1991))の102ページの図に基づいている図9で概略的に示される。図9には、活性マトリクス液晶表示器の回路図の例の重要な点を示す。ここでトランジスタ101は本発明の T F T であり、回路の残りは従来技術である。符号102が液晶、符号103~105が信号線、ゲート線及び共通電極をそれぞれ示す。ビデオ信号及びゲートパルスをもた概略的に示す。

【0042】

【発明の効果】以上のように、本発明の有機薄膜トランジスタは改善した特性(例えば 20°C で 10^8 より大き

いオン/オフ比)を有し、改善したトランジスタは低い導電率(20°C で $5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以下で、好ましくは 10^{-8} 又は 10^{-9} S/cm 以下)の有機活性層(16)からなり、このような物質を作る方法が開示される。急速熱アニールは有益な結果を有する。望ましい物質は α -ヘキサチエニレンである(α -6 T)。改善されたトランジスタは、例えば活性液晶表示器及びメモリに用いることができ、有機 T F T のソース/ドレイン電流の改善したオン/オフ比を有するデバイスが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術の T F T の斜視図である。

【図2】本発明の T F T の例の断面図である。

【図3】本発明の T F T の例の断面図である。

【図4】導電率が幾分異なる本発明の2つの T F T のドレイン電圧に対するドレイン電流のデータのグラフ図である。

【図5】導電率が幾分異なる本発明の2つの T F T のドレイン電圧に対するドレイン電流のデータのグラフ図である。

【図6】本発明の α -6 T の X 線回折パターン図である。

【図7】従来技術の α -6 T の X 線回折パターン図である。

【図8】本発明の α -6 T の差分走査熱量測定データの温度に対する熱流のグラフ図である。

【図9】本発明の T F T からなる活性マトリクス液晶表示器の中の駆動回路を示す。

【符号の説明】

10 従来の M I S - F E T 型の有機 T F T

11 基板

12 第1電極(ソース電極)

13 第2電極(ドレイン電極)

14 第3電極(ゲート電極)

15 絶縁体層

16 活性層

20 M I S - F E T 型有機 T F T

30 M E S - F E T 型有機 T F T

31 基板

32 活性層

33 第1接点

34 第2接点

35 第3接点

101 トランジスタ

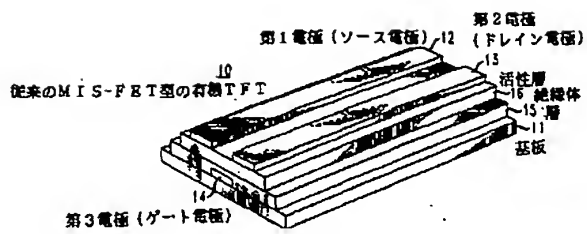
102 液晶

103 信号線

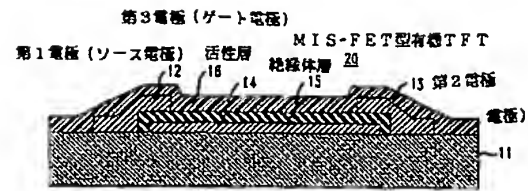
104 ゲート線

105 共通電極

【図 1】



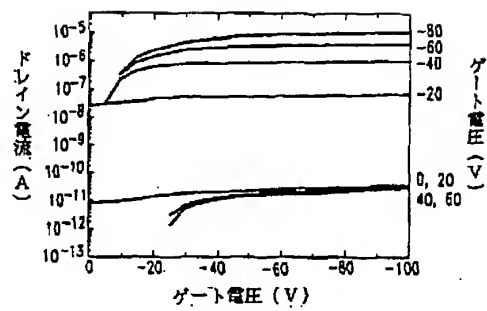
【図 2】



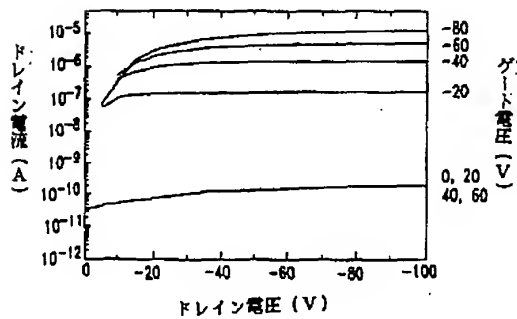
【図 3】



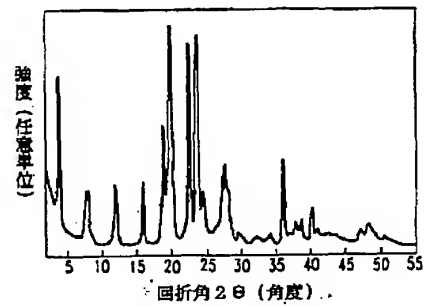
【図 4】



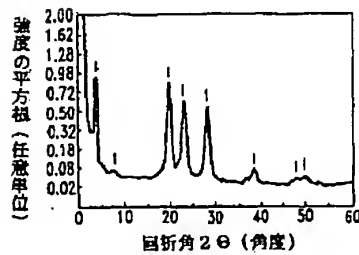
【図 5】



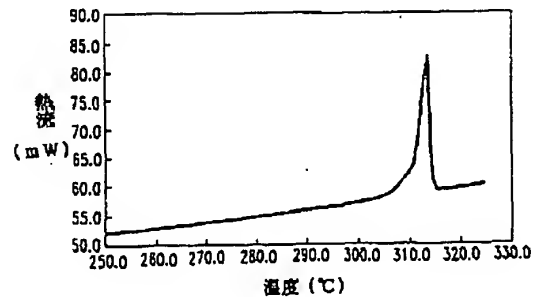
【図 6】



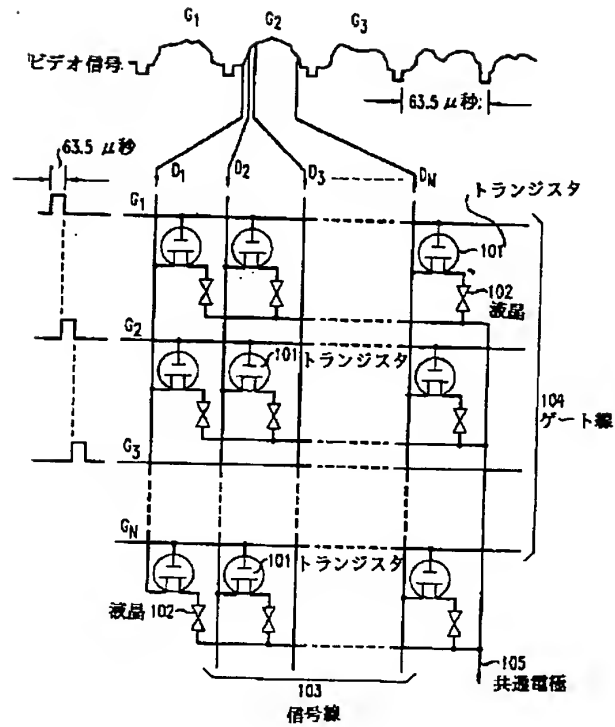
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 ハワード エダン カッツ
 アメリカ合衆国, 07901 ニュージャージ
 ー, サミット, バトラー パークウェイ
 135

(72)発明者 ルイザ トーシ
 アメリカ合衆国, 07974 ニュージャージ
 ー, マーレイ ヒル, エタン ドライブ
 48, アパートメント 1 エー